(26) Limit Cycles and Chaos in Realistic Models of the Belousov-Zhabotinskii Reaction System

AUTHOR(S):

藤坂, 博一; 山田, 知司

(26) Limit Cycles and Chaos in Realistic Models of the Belousov-Zhabotinskii Reaction System

九大・理 藤 坂 博 一
九工大・工 山 田 知 司

数年前，乱流発生の origin は運動方程式の非周期的な解の出現にあり，時空的に乱れた乱流状態は流体乱流以外にもあり得ることが示唆された。多くの研究が費されているにもかかわらず有限自由度の系が示す乱流的なふるまい (Chaos) が明確に見い出されているとは言い難い。実験的には Bennard-Rayleigh 系， Taylor 系がよく研究されている。一方，化学反応系では Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反応が孤立系および流れ系で調べられている。本稿では realistic model を用いて BZ 反応系の limit cycle と chaos[1] について調べたので報告する。

我々の扱った model は次のようなものである。今，N ($=2,3$) 個の BZ 指薬の入った同等な vessel を考え，各 vessel 内で十分攪拌が行なわれているとする。vessels 間に適当な channel を作り，vessels 間の指薬の流通が可能とすると，全系の反応系の基礎方程式は次のように書けるだろう。

$$\dot{\boldsymbol{X}}^{(j)} = \boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}^{(j)}) + \hat{D}\sum_{\ell=1}^{N}(\boldsymbol{X}^{(\ell)} - \boldsymbol{X}^{(j)}), \tag{1}$$

ここで，$\boldsymbol{X}^{(j)}$ は j 番目の vessel の BZ 指薬の濃度で，$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{X}^{(j)})$ は local な反応速度である。$\hat{D}$ は vessels 間の coupling constant である。BZ 反応の振動に対するモデルは色々提案されているが，我々は Oregonator[2] と Zhabotinskii-Zaikin-Korzukhin-Kreitser (ZZKK) model[3] について調べた。それぞれのモデルで反応にあづかる物質は次のようなものである。

Oregonator　　　　ZZKK model

$$\boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \rho \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} [HBrO_2] \\ [Br^-] \\ [Ce^{4+}] \end{pmatrix}, \qquad \boldsymbol{X} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} [Ce^{4+}] \\ [HBrO_2] \end{pmatrix}. \tag{2}$$

BZ反応系は適当な外部パラメータのもとでは空間的に一様な定常解を与える固定点（$\dot{X}^{(j)}=0,\ X^{(1)}=\cdots=X^{(N)}$）を解として持つ。固定点の線型安定性を調べたものが Fig. 1 (Oregonator) と Fig. 2 (ZZKK) である。ここで，A，B はブロメイトとブロムマロン酸の濃度であり，$p\propto A$，h は［Ce^{4+}］→h［Br^{-}］で定義される stoichiometric parameter である。Oregonator に表われる他の parameters ε と q は $\varepsilon=0.03$, $q=0.01$ ととった。又，ZZKK で，total な cerium ion は $c=0.001$ とした。Fig. 1 と 2 で実線は bifurcation が 1st order であることを示し，破線，点線は 2nd order でそれぞれ空間変化に対して安定，不安定な領域を示す。(それぞれ，$D_\eta\neq 0$，$D_y\neq 0$，それ以外は 0 とした）つまり，このパラメータでは斜線の部分では空間的に非一様になり，chaos が生ずる可能性があることになる。

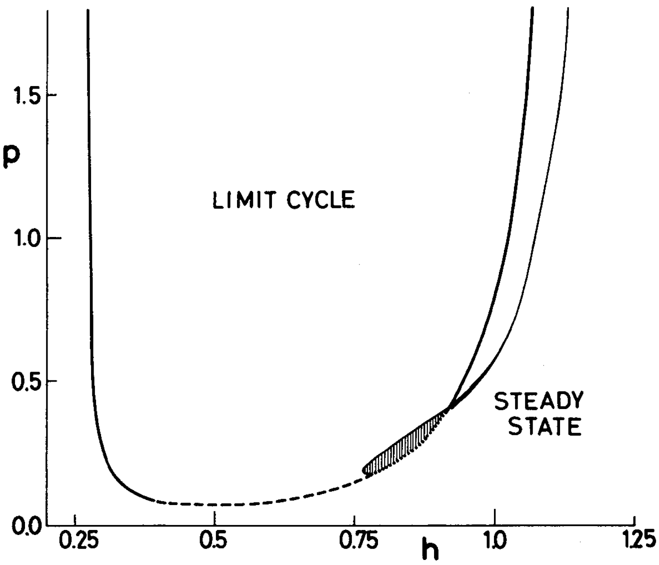

Fig. 1

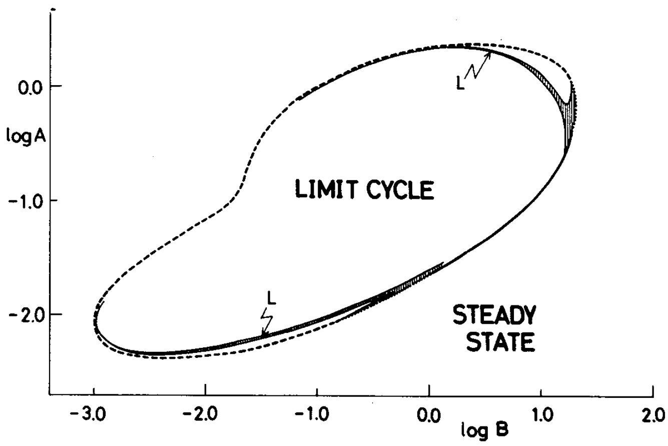

Fig. 2

Fig. 3 は Oregonator ($N=3$) で $p=0.3$ としたときの chaos への転移をみたもので，それぞれ $D_\eta=0.003$ (a)，0.04 (b)，0.08 (c) に対する［Br^{-}］の local maxima の時間変化であり，Brunovsky type の bifurcation を経て chaos (c) へ転移する。この型の chaos は vessels 間の対称性等については我々が以前調べた TDGL 方程式[4] の chaos と同じと考えることが出来る。

一方，ZZKK のふるまいは少し異なる場合があり得る。Fig. 2 の境界 L は以下のよう

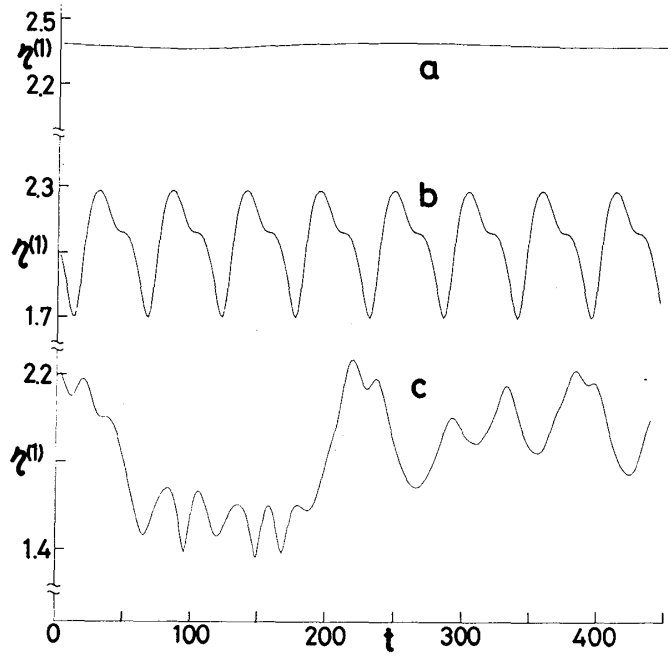

Fig. 3

な意味で “singular” になっている。今， uniform limit cycle を考える。ZZKKは2変数より成るので， phase space は平面になる。この平面内での stable trajectory はLの近傍で bromate Aをわずかに変えただけでその形は急激に変化する。 (Fig. 4) $p=0$, Q

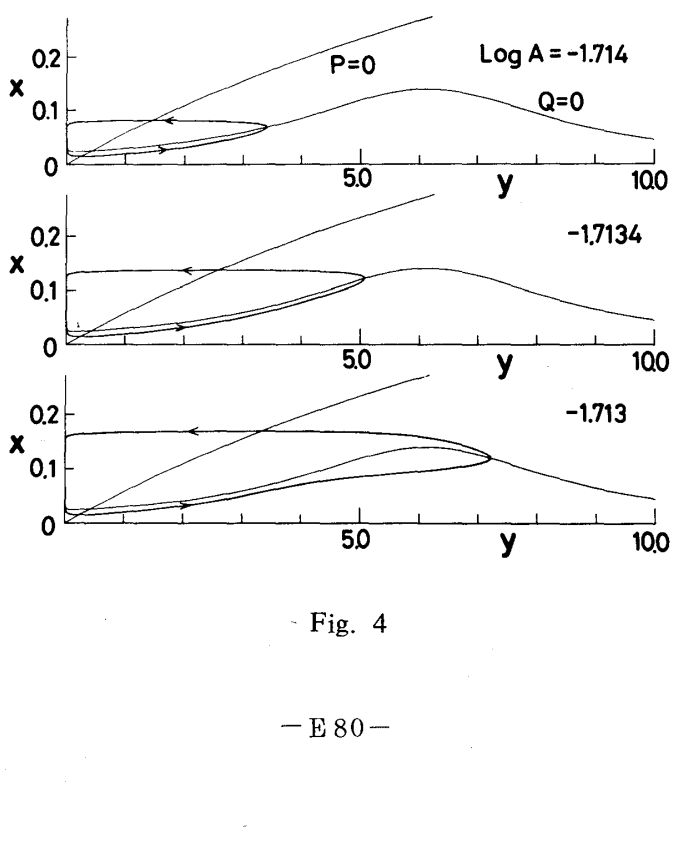

Fig. 4

$=0$ はそれぞれ $\dot{x}=0$, $\dot{y}=0$ を表わす。上述の空間変化に対して，$\log A=-1.714$ と -1.7134 の uniform limit cycle は unstable であり，-1.713 は stable である。$\log A=-1.7134$，$\log B=-0.2$ として，$D_x=0$, $D_y\neq 0$ で ZZKK ($N=2$) を simulate した。Fig. 5 は $D_y=0.002$ (a)，0.01 (b)，0.012 (c)，0.03 (d) に対する trajectories

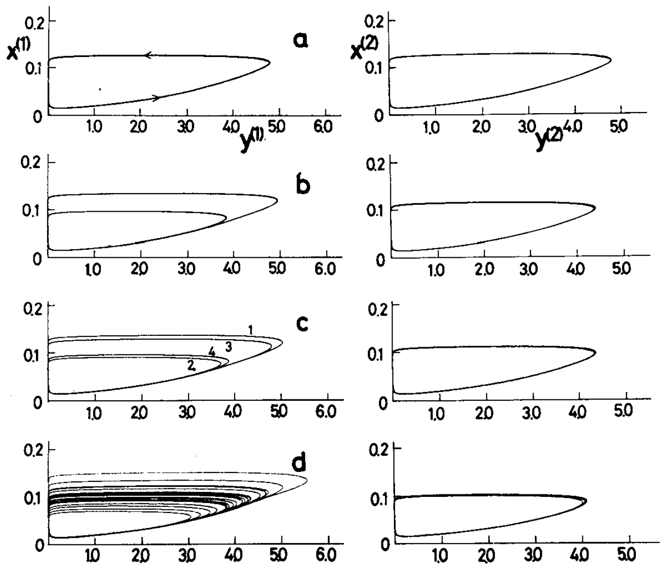

Fig. 5

を表わす。chaos (d) への転移は Brunovsky 型であることがわかる。更に，Chaotic state では1番目と2番目の vessel の対称性は破れている。更に D_y を大きくすると periodic state が表われた後，又，chaos へ転移する。この chaos は前 ($D_y\equiv D_2=0.03$) とは vesselsの対称性に関して異なっている。Fig. 6 は $D_y=0.03$ の chaos の $y^{(1)}$ に対する Lorenz plot である。$y^{(2)}$ のそれは Fig. 5 より，殆んど固定点 $y^{(2)}_{n+1}\simeq y^{(2)}_n$ なのでここではぶいてある。一方，$D_y\equiv D_2=5$ の Lorenz plot (Fig. 7) は1と2の vesselsに関して殆んど同じで，この型の chaos では系の対称性は回復されていると考えることが出来る。

以上，我々は BZ 反応系の realistic models での chaos の発生とその定性的性質を調べ，BZ 反応系でも chaos が存在し得る可能性があることを示した。我々の結果は Zhabotinskii 等の実験も定性的に説明し得る。しかしながら，実際の系がどちらの model に対応するかとか，実験とどのように定量的な対応をつけるか等疑問は残る。実験との比較，

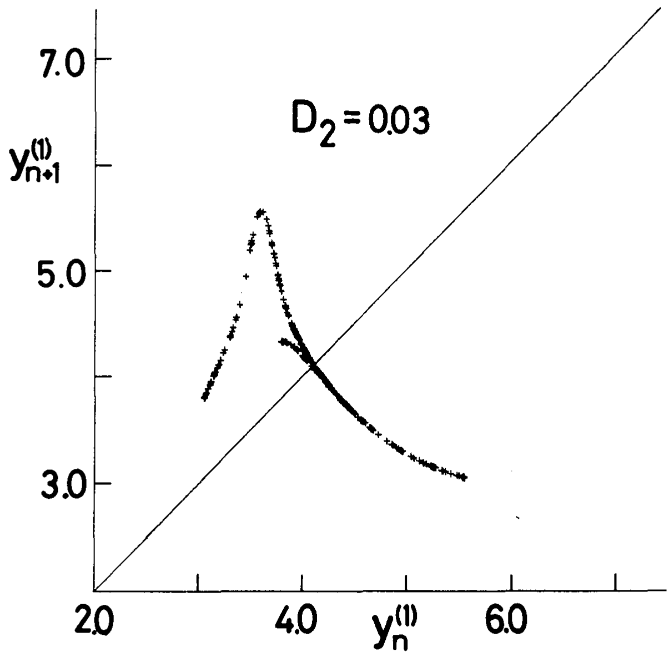
7.0
5.0
3.0
2.0
4.0
6.0
$D_2 = 0.03$
$y^{(1)}_{n+1}$
$y^{(1)}_n$

Fig. 6

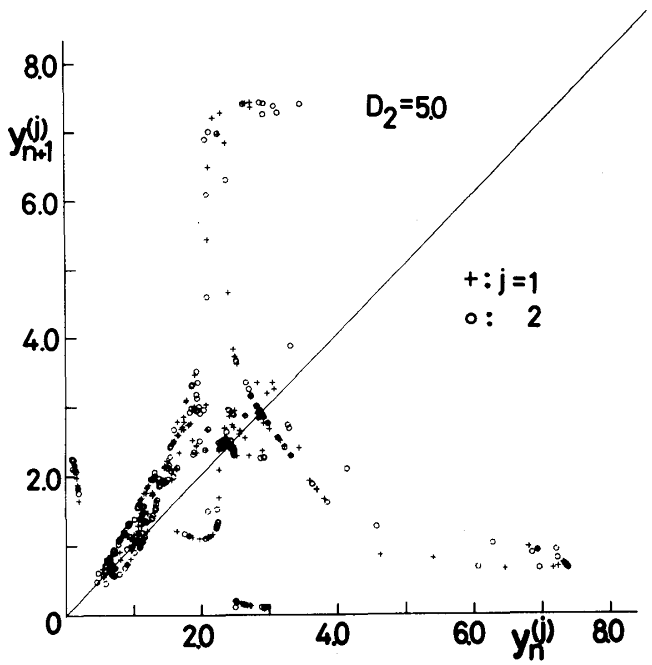
8.0
6.0
4.0
2.0
0
2.0
4.0
6.0
8.0
$D_2 = 5.0$
$y^{(j)}_{n+1}$
$y^{(j)}_n$
+ : j = 1
o : 2

Fig. 7

系の対称性等の詳細については文献5）を参照していただきたい。

参考文献

1) 本稿で議論する chaos は intrinsic には limit cycle であり，このような oscillators を（1）のように相互作用させたときに，空間的な synchronization がこわれる結果として生ずる irregular oscillation を chaos と呼ぶ。BZ 反応系における intrinsic な chaos の可能性については本研究会の富田先生達の報告および富田先生，津田氏の解説（物性研究，Vol. 33, No. 1, p. 1 (1979)）を参照して貰いたい。

2) J. J. Tyson, The Belousov-Zhabotinskii reaction, Lecture Notes in Biomathematics Vol. 10 (Springer-Verlag, Berlin 1976)

3) H. G. Othmer, Math. Biosci. **24**, 205 (1975)

4) T. Yamada and H. Fujisaka, Z. Physik **B28**, 239 (1977) and Supp. Prog. Theor. Phys. **64**, 269 (1978)

5) H. Fujisaka and T. Yamada, preprint and to be published in Z. Physik B, "Limit Cycles and Chaos in Realistic Models of the Belousov-Zhabotinskii Reaction System"